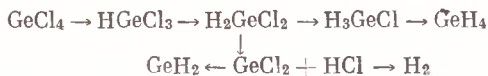


Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, В. К. КОРОЛЕВ,  
О. В. КУЗЬМИН, К. И. КОБРАКОВ

## О МЕХАНИЗМЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА АЛЮМОГИДРИДОМ ЛИТИЯ

Широко используемым восстановителем для получения гидридов элементов IV Б группы из соответствующих галогенидов является  $\text{LiAlH}_4$ . Однако до последнего времени восстановление полигалогенидов не удавалось остановить на промежуточных стадиях несмотря на применение низких температур, большого разбавления, избытка галогенида и т. д. (<sup>1-4</sup>). В частности, при восстановлении тетрагалогенидов  $\text{MX}_4$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) в качестве продуктов восстановления выделены исключительно  $\text{MH}_4$  (<sup>1, 4</sup>). Эти результаты, а также тот факт, что при переходе от Si к Ge и Sn выходы германа и станнана последовательно снижаются (соответственно 90, 28 и 20%) позволили ряду авторов сделать предположения относительно механизма реакции восстановления тетрагалогенидов германия и олова литийалюминийгидридом. Так, Вибберг и Бауер (<sup>2</sup>) предположили, что восстановление  $\text{SnCl}_4$  идет через образование промежуточного соединения  $\text{Sn}(\text{AlH}_4)_4$ , распад которого на  $\text{Sn}(\text{AlH}_4)_2$  и  $\text{H}_2$  протекает быстрее, чем восстановление до  $\text{SnH}_4$ , что снижает выход последнего. Однако Маклен (<sup>4</sup>) считает подобный механизм неприемлемым для восстановления  $\text{GeCl}_4$  и предполагает ступенчатое протекание реакции по схеме:



Низкий выход  $\text{GeH}_4$ , по его мнению, связан с неустойчивостью промежуточно образующихся  $\text{HGeCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{GeCl}_2$  и особенно  $\text{H}_2\text{GeCl}_2$ .

Полученные нами при изучении восстановления  $\text{GeCl}_4$  и  $\text{SnCl}_4$  литийалюминийгидридом результаты показывают, что подойти к пониманию механизма этих реакций можно только учитывая донорные свойства используемых растворителей (диэтиловый эфир, диоксан, ТГФ) и ярко выраженную способность соединений типа  $\text{HMX}_3$  к комплексообразованию с электронодонорными реагентами. При восстановлении  $\text{GeCl}_4$  литийалюминийгидридом (соотношение  $\text{GeCl}_4:\text{LiAlH}_4=4:1$ ) в абсолютном диэтиловом эфире при  $t=-76^\circ$  из продуктов реакции выделено комплексное соединение (выход 20%), которое сравнением с эталонным образцом (<sup>5, 6</sup>) охарактеризовано как эфират  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{HGeCl}_3$ .

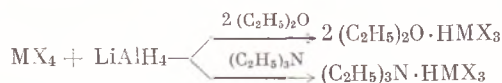
Проведение реакции в присутствии более сильного основания — триэтиламина (в эквимолекулярном количестве) приводит к получению  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HGeCl}_3$  (выход 80–90%). Состав и строение этого комплекса, описанного в литературе, подтверждены физико-химическими методами анализа, а также рядом характерных реакций (<sup>7</sup>).

Аналогичные результаты получены при восстановлении  $\text{SnX}_4$ . В этом случае выходы эфиратов  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{HSnX}_3$  составили 35–40%. С триэтиламином получены соответствующие аминаты  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HSnX}_3$  (выходы 80–90%). Аминаты приведенного состава получены впервые и представляют собой кристаллические вещества желтоватого цвета, не разлагающиеся при нагревании до 200–250°.

Температуры плавления составляют для  $(C_2H_5)_3N \cdot HSnCl_3$   $38^\circ$ , для  $(C_2H_5)_3N \cdot HSnBr_3$   $85^\circ$ . И.-к. спектры и спектры п.м.р. свидетельствуют о солеобразном строении комплексов. В и.-к. спектрах отсутствуют полосы в области  $2000-2200\text{ см}^{-1}$ , характерные для Sn—H-связи, а также имеется широкая амонийная полоса в области  $\sim 3100\text{ см}^{-1}$ .

Спектры п.м.р. содержат синглеты со значениями  $\delta_{HSnCl_3}=7,52\text{ м.д.}$  и  $\delta_{HSnBr_3}=7,23\text{ м.д.}$ , а также сигналы групп  $CH_2$  и  $CH_3$ , причем площади всех сигналов относятся как 1:6:9, что соответствует формуле  $(CH_3CH_2)_3N \cdot HSnX_3$ .

Приведенные результаты однозначно указывают на то, что восстановление тетрагалогенидов Ge и Sn литийалюминийгидридом носит ступенчатый характер. При этом образующиеся на первой стадии соединения  $HMX_3$  связываются электронодонорным растворителем (или более сильным электронодонором) в комплекс.



Известно, что в подобных комплексах наблюдается сильная протонизация связи M—H, близкая к полной диссоциации (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>), а их молекулы соответственно имеют строение  $L \cdot H^+MX_3^-$ . Тем самым в ходе реакции идет восстановление не свободных  $HMX_3$ , а анионов  $MX_3^-$ , природа которых и обуславливает низкие выходы германа и станнана.

Становится понятным возрастание выхода  $GeH_4$  с увеличением температуры проведения эксперимента, найденное в работе (<sup>4</sup>) и не получившее там аргументированного объяснения. Повышение температуры затрудняет образование эфиратов, что и приводит к увеличению выхода  $GeH_4$ . Например, при восстановлении в кипящем ТГФ выход составил 40%, в то время как при  $-55^\circ$  лишь 10–15%.

Еще больший выход  $GeH_4$  можно получить, используя растворители, не образующие комплексы с  $HGeX_3$ . Так, при проведении восстановления в среде кипящего *n*-гексана выход германа увеличивается до 63%. На выходе  $SiH_4$  при восстановлении  $SiCl_4$  не должно сказываться влияние растворителя, так как  $HSiCl_3$  не образует устойчивых комплексов, аналогичных описанным. Действительно, выход  $SiH_4$  составляет 98%.

Выход германа и станнана в соответствии с изложенной точкой зрения должен зависеть также от солеобразности комплекса и уменьшаться с увеличением последней. Эксперимент подтверждает это предположение. При сравнительном восстановлении  $2(C_2H_5)_2O \cdot HGeCl_3$  и  $(C_2H_5)_3N \cdot HGeCl_3$  в последнем случае выход  $GeH_4$  уменьшился в пять раз.

Следует отметить, что полученные селективным восстановлением тетрагалогенидов олова и германия комплексные соединения являются высоко реакционноспособными реагентами, дающими возможность синтеза на их основе различных органических производных элементов IV Б группы.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
30 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. E. Finkholt, A. C. Bond et al., J. Am. Chem. Soc., v. 66, 2692 (1947). <sup>2</sup> E. Wiberg, R. Bauer, Zs. Naturforsch., 6b, 392 (1951). <sup>3</sup> C. W. Moulton, J. G. Miller, J. Am. Chem. Soc., v. 78, 2702 (1956). <sup>4</sup> E. D. MacKlen, J. Chem. Soc., 1959, 1984. <sup>5</sup> Т. К. Гар, Е. М. Берлинер, В. Ф. Миронов, ЖОХ, т. 41, 348 (1971). <sup>6</sup> О. М. Нефедов, С. П. Колесников и др., ДАН, т. 162, 589 (1965). <sup>7</sup> Т. К. Гар, Е. М. Берлинер и др., ЖОХ, т. 40, 2601 (1970).